



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

#7  
*Albach*

RECEIVED

APR 09 2003

TECH CENTER 1633/2800

### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

### Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

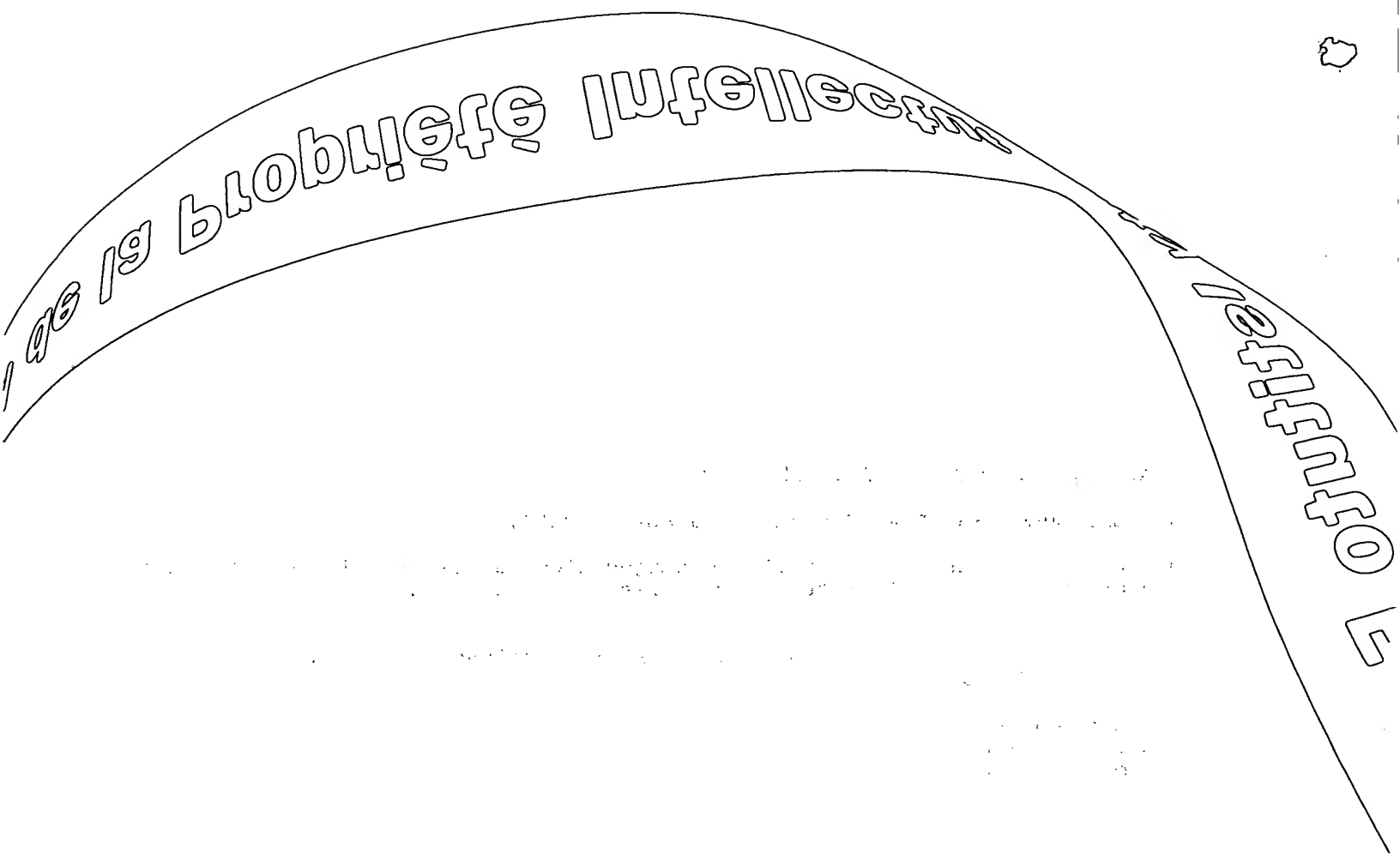
I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 19. NOV. 2001

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

*Rolf Hofstetter*  
Rolf Hofstetter



**Patentgesuch Nr. 2000 2520/00**

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Kosmetische Zubereitung, insbesondere Haarbehandlungsmittel oder Mundpflegemittel.

Patentbewerber:

Mibelle AG Cosmetics  
Bolimattstrasse 1  
5033 Buchs

Vertreter:

Rottmann, Zimmermann + Partner AG  
Glattalstrasse 37  
8052 Zürich

Anmeldedatum: 22.12.2000

Voraussichtliche Klassen: A61K

... ..  
... ..  
... ..

... ..  
... ..  
... ..

... ..  
... ..

... ..  
... ..

... ..  
... ..

... ..  
... ..

... ..  
... ..

... ..  
... ..

... ..

## Kosmetische Zubereitung, insbesondere Haarbehandlungsmittel oder Mundpflegemittel

Die Erfindung betrifft eine kosmetische Zubereitung, wie sie im Anspruch 1 umschrieben ist, und insbesondere ein Haarbehandlungsmittel, wie es in Anspruch 4 umschrieben ist, und ein Mundpflegemittel, wie es in Anspruch 10 umschrieben ist.

Antioxidantien sind wichtige Stoffe in der Natur. Sie werden in der Kosmetik eingesetzt zum Schutze der Inhaltsstoffen in den Produkten und zum Schutz der Haut gegen oxidativen Stress.

Oxidativer Stress wird verursacht durch ROS (Reactive Oxygen Spezies – reaktive Sauerstoffmoleküle). ROS werden vor allem in Wasser gebildet, da das Wasser immer mit Sauerstoff gesättigt ist.

In der Kosmetik werden häufig nur öllösliche Antioxidantien eingesetzt, da eine ganze Reihe von geeigneten Stoffen zur Verfügung stehen, beispielsweise 3-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol oder alpha-Tocopherol.

Der Einsatz wasserlöslicher Antioxidantien ist limitiert, da keine geeigneten Stoffe auf dem Markt erhältlich sind.

Vitamin C (Ascorbinsäure) ist ein wasserlösliches Antioxidans, das zwar in der Natur weit verbreitet ist, in der Kosmetik jedoch selten verwendet wird, da es sehr instabil ist.

Oligomere Procyanidine, isoliert aus Traubenkernen oder anderen Pflanzenteilen, sind sehr gute Antioxidantien, die sich zur Verwendung in Kosmetikprodukten eignen. Procyanidine sind Polyphenole auf der Basis von Catechin und Epicatechin. Die Verwendung von oligomeren Procyanidinen in Kombination mit Carotenoiden wurde deshalb auch vorgeschlagen zur Bekämpfung von freien Radikalen in Lebensmitteln, Nahrungsergänzungsmitteln, sowie kosmetischen und pharmazeutischen Produkten (US-A-5 648 377).

Die Verwendung von oligomeren Procyanidinen ist jedoch auch nicht unproblematisch, da diese Stoffe gelöst in Wasser nur bedingt stabil sind. Daher hat sich die Verwendung dieser oligomeren Procyanidine bisher vorwiegend auf trockene Produkte, beispielsweise Kapseln oder Tabletten als Nahrungsergänzungsmittel, beschränkt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die oligomeren Procyanidine in einer wässrigen Lösung durch Zugabe von Tocopherolen, welche in die wässrige Phase mittels kosmetischen Lösungsvermittlern, beispielsweise PEG-40-Hydrogenated Castor oil, eingebracht werden, stabilisiert werden. Andererseits wird die Stabilität der Tocopherole durch die Gegenwart der oligomeren Procyanidine erhöht.

So bleibt beispielsweise die Antioxidans-Aktivität einer Mischung von 0,5 Gewichtsprozent oligomeren Procyanidinen und 5 Gewichtsprozent Tocopherol über 8 Monate lang stabil. Weiter zeigt diese Mischung von Antioxidantien auch eine synergistische Wirkung bei der Hemmung der UV-A-induzierten Bildung von toxischen Produkten in Squalen.

Die Schädigung von Haar durch oxidativen Stress, wie beispielsweise durch UV-Be-strahlung, ist bekannt. Kaum untersucht ist jedoch die Schädigung des Haares, welche bei seiner Wärmetrocknung, insbesondere mit einem Föhn (Haartrockner), entsteht.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass diese Beanspruchung zu schweren Schädigungen führen kann, vor allem in Anbetracht der Tatsache, dass solche Behandlungen sehr häufig durchgeführt werden.

Die Schädigung entsteht hauptsächlich dadurch, dass der gelöste Sauerstoff im Wasserfilm auf dem nassen Haar durch die Wärme aktiviert wird, d.h. es können ROS (Reactive Oxygen Spezies – reaktive Sauerstoffmoleküle) entstehen. Die ROS, beispielsweise Singulett-Sauerstoff oder Sauerstoffradikale, reagieren dann mit den Bestandteilen der Haaroberfläche und beschädigen damit die Haarstruktur. Unter anderem werden dabei die Proteine auf der Haaroberfläche oxidiert und abgebaut. Diese Proteine können dann in Form von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen vom Haar gewaschen werden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Haarbehandlungsmittel zu schaffen, welches das Haar gegen oxidativen Stress schützt. Insbesondere sollte es auf einer wässrigen Formulierung basieren und sowohl als "Leave on"-Produkt, d.h. ein Produkt, dass auf dem Haar verbleibt, als auch als "Rinse off"-Produkt, d.h. ein Produkt, das ausgewaschen wird, wirken.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 bis 9 gelöst.

In den nachstehenden Tests werden die überraschenden Eigenschaften einer Wirkstoffkombination aus oligomeren Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherolen im einzelnen nachgewiesen. Es sind dies:

- Adsorption von Tocopherol auf der Haaroberfläche (Test 1);
- Schutz gegen Haarschädigung beim Wärmetrocknen (Test 2); und
- Schutz gegen Haarschädigung durch Meerwasser und UV-Strahlung (Test 3).

Als weitere Wirkstoffe des Haarbehandlungsmittels, welche erfindungsgemäss gegen Oxidation und/oder Degradation, insbesondere Photooxidation, geschützt werden können, sind beispielsweise zu nennen: Vitamin C und Vitamin-C-Derivate, Vitamin A und Vitamin-A-Derivate, Parfümöle, ungesättigte Lipide und Proteine.

In den nachstehenden Tests und Rezepturen sind die Produkte nach der üblichen INCI-Deklaration bezeichnet. Alle Mengenangaben sind in Gewichtsprozent.

## Tests

Die folgenden Tests wurden mit kommerziell erhältlichem europäischem Haar und der folgenden Wirkstoffkombination durchgeführt:

Alcohol	30,0 %
Glycerin	40,0 %
PEG-40 Hydrogenated Castor oil	10,0 %
Tocopherol	5,0 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,4 %
Wasser	ad 100

Für die Tests wurde diese Wirkstoffkombination mit Wasser auf 2,5 % verdünnt; sie ist im Folgenden als "Wirkstoffverdünnung" bezeichnet.

### Test 1 (Adsorption von Tocopherol auf der Haaroberfläche)

2 g Haare wurden in 20 ml der Wirkstoffverdünnung unter Rühren 10, 20 und 60 Minuten lang inkubiert. Die Haare wurden danach mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Danach wurden die Haare je mit 50 ml Isopropanol extrahiert. Der Extrakt wurde dann im Vakuum eingetrocknet und anschliessend in 1 ml Ethanol gelöst. Der Gehalt an Tocopherol wurde durch eine HPLC-Analyse ermittelt.

#### Resultat:

Inkubationszeit	Menge Tocopherol auf 2 g Haaren
10 Minuten	0,1 mg
20 Minuten	0,4 mg
60 Minuten	1,0 mg

### Test 2 (Schutz gegen Haarschädigung beim Wärmetrocknen)

Die Haare wurden zuerst mit einem Shampoo gewaschen und gespült. Danach wurden die Haare in der Wirkstoffverdünnung während 10 Minuten inkubiert. Die Haare wurden danach mit Wasser gespült und mit einem Föhn getrocknet. Die trockenen Haare wurden dann wieder mit Wasser besprüht und erneut mit dem Föhn getrocknet.



Dieser Vorgang wurde 4-mal bzw. 9-mal wiederholt. Die Haare wurden dann mit einer 2%igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-Lösung extrahiert. Darauf wurde der Extrakt filtriert. Der Protein- und Peptidgehalt im Extrakt wurde dann nach der Methode von Bradford bestimmt. Im Kontrollversuch wurden die Haare gleich behandelt, jedoch nur in Wasser anstatt in der Wirkstoffverdünnung inkubiert.

### **Resultat: Menge Protein im Extrakt**

Nach 5-maligem Föhnen

Kontrolle	30 µg/ml
Wirkstoffkombination	7 µg/ml

Nach 10-maligem Föhnen

Kontrolle	47 µg/ml
Wirkstoffkombination	19 µg/ml

### **Test 3 (Schutz gegen Haarschädigung durch Meerwasser und UV-Strahlung)**

Die Haare wurden zuerst mit einem Shampoo gewaschen und gespült. Danach wurden die Haare in der Wirkstoffverdünnung während 60 Minuten inkubiert. Die Haare wurden danach mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die trockenen Haare wurden dann mit UV-Licht bestrahlt (Kontrolle: ohne UV-Strahlung). Die Haare wurden dann mit einer 2%igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-Lösung oder mit Meerwasser extrahiert. Darauf wurde der Extrakt filtriert. Der Protein- und Peptidgehalt im Extrakt wurde dann nach der Methode von Bradford bestimmt. Im Kontrollversuch wurden die Haare gleich behandelt, jedoch nur in Wasser anstatt in der Wirkstoffverdünnung inkubiert.

### **Resultat: Menge Protein in den verschiedenen Extrakten**

Natriumlaurylsulfat-Extrakt

Ohne UV, ohne Wirkstoffkombination	36 µg/ml
Ohne UV, mit Wirkstoffkombination	10 µg/ml
Mit UV, ohne Wirkstoffkombination	50 µg/ml
Mit UV, mit Wirkstoffkombination	12 µg/ml

250000

### Meerwasser-Extrakt

Ohne UV, ohne Wirkstoffkombination	16 µg/ml
Ohne UV, mit Wirkstoffkombination	10 µg/ml
Mit UV, ohne Wirkstoffkombination	28 µg/ml
Mit UV, mit Wirkstoffkombination	16 µg/ml

### Rezepturen

#### A) Haar-Shampoo mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Sodium Laureth Sulfate 70%ig	12,00 %
Cocamidopropyl Betain 35%ig	7,00 %
Fragrance	0,50 %
Glycerin	0,02 %
Alcohol	0,02 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	0,01 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Tocopherol	0,005 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,0005 %
Wasser	ad 100

#### B) Haar-Conditioner mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Cetearylalkohol	4,50 %
Cetrimonium Chloride	2,50 %
Dimethicone Copolyol	5,00 %
Parfüm	0,50 %
Citronensäure	auf pH 3,5
Glycerin	2,0 %
Alcohol	1,0 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	0,5 %
Tocopherol	0,25 %

Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,10 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Wasser	ad 100

### C) Haarspitzen-Fluid mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Dimethicone	25,00 %
Cyclomethicone	71,00 %
Dimethicone Copolyol	2,00 %
Parfüm	1,00 %
Glycerin	0,2 %
Alcohol	0,4 %
PEG-40 Hydrogenated Castor oil	0,4 %
Tocopherol	0,05 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,05 %

### D) Haarspray-Aerosol mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Acrylates Copolymer	3,00 %
2-Aminomethyl-propanol	0,70 %
Wasser	20,00 %
Glycerin	0,02 %
PEG-40 Hydrogenated Castor oil	0,02 %
Tocopherol	0,001 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,0005 %
Dimethylether	40,00 %
Wasser	ad 100

### E) Styling-Gel mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Carbomer	1,00 %
Natronlauge 30%ig	1,10 %
PVP/VA-Copolymer	4,00 %
Glycerin	5,00 %

Alcohol	2,0 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	1,0 %
Tocopherol	0,5 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,1 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Wasser	ad 100

**F) Conditioner mit Traubenkern-Procyanidinen, Tocopherol und Retinyl Palmitat**

Cetearylalkohol	4,50 %
Cetrimonium Chloride	2,50 %
Dimethicone Copolyol	5,00 %
Parfüm	0,50 %
Citronensäure	auf pH 3,5
Ceteareth-20	1,00 %
Glycerin	2,0 %
Alcohol	2,0 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	1,0 %
Tocopherol	0,001 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,5 %
Retinyl Palmitate	1,00 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Wasser	ad 100

**G) Haartonikum mit Traubenkern-Procyanidinen, Tocopherol und Borage-Öl**

Alcohol	30,00 %
Borage Seed Oil	2,5 %
PEG-60 Hydrogenated Castoroil	1,00 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	1,00 %
Parfüm	0,50 %
Tocopherol	0,25 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,25 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Wasser	ad 100

## H) Haarwasser zur Behandlung der Kopfhaut mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Konservierungsmittel	0,1...1,0 %
Parfüm	0,5 %
Polysorbate-20	2,0 %
Glycerin	3,0 %
Sorbitol	8,0 %
Alcohol	2,0 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	2,00 %
Tocopherol	1,0 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,1 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Wasser	ad 100

## I) Nonaerosol-Haarspray mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol

Acrylates Copolymer	3,00 %
2-Aminomethyl-propanol	0,70 %
Alcohol	10,00 %
Glycerin	0,6 %
PEG-40 Hydrogenated Castoroil	0,3 %
Tocopherol	0,1 %
Procyanidine (Grape Seed Extract)	0,2 %
Konservierungsmittel	0,1-1,0 %
Wasser	ad 100

Während die Verwendung von Antioxidantien in Hautpflegeprodukten weit verbreitet ist, ist die Applikation von Mundpflegeprodukten noch sehr selten.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Mundpflegemittel zu schaffen, welches das Zahnfleisch und die Mundschleimhaut gegen oxidativen Stress

und Entzündungen schützt. Insbesondere sollte es auf einer wässrigen Formulierung basieren und wasserlösliche Wirkstoffe enthalten.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 bis 3 und 10 bis 15 gelöst.

Als weitere Wirkstoffe des Mundpflegemittels, welche erfindungsgemäss gegen Oxidation und/oder Degradation geschützt werden können, sind beispielsweise zu nennen: Vitamin C und Vitamin-C-Derivate, Vitamin A und Vitamin-A-Derivate, Aromen, ungesättigte Lipide und Enzyme.

Als Beispiele erfindungsgemässer Mundpflegemittel sind zu nennen:

- Zahnpasta mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol (0,1 %);
- Zahnsputum mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol (5 %);
- Zahnfleischgel mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol (1 %);
- Mundwasser mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol (10 %);
- Zahnfleischgel mit Retinyl Palmitat und Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol (10 %);
- Anti-Plaque-Zahnpasta mit Traubenkern-Procyanidinen und Tocopherol (1 %).

### Patentansprüche

1. Kosmetische Zubereitung **gekennzeichnet** durch einen Gehalt an (a) wasserlöslichen oligomeren Procyanidinen und (b) öllöslichen Tocopherolen.
2. Kosmetische Zubereitung nach Anspruch 1 **gekennzeichnet** durch einen Gehalt an (a) oligomere Procyanidine enthaltendem Traubenkernextrakt und (b) öllöslichen natürlichen Tocopherolen, insbesondere alpha-, gamma- und/oder delta-Tocopherol.
3. Kosmetische Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2 **gekennzeichnet** durch einen Gehalt von 0,00005 bis 5 Gewichtsprozent an Procyanidinen (a) und von 0,00025 bis 10 Gewichtsprozent an Tocopherolen (b).
4. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Zum Schutz gegen Schädigungen des Haares beim Wärmetrocknen geeignetes Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 4.
6. Zum Schutz gegen Schädigungen des Haares durch Umwelteinflüsse und/oder Haarbearbeitungen geeignetes Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 4.
7. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die wasserlöslichen Procyanidine (a) und die öllöslichen Tocopherole (b) in der wässrigen Phase des Haarbehandlungsmittels befinden und eine Affinität zum Haar aufweisen.
8. Verwendung eines Gemisches von (a) wasserlöslichen oligomere Procyanidinen und (b) öllöslichen Tocopherolen in Haarbehandlungsmitteln zum Schutz weiterer Wirkstoffe des Haarbehandlungsmittels gegen Oxidation und/oder Degradation.

9. Verwendung eines Gemisches von (a) wasserlöslichen oligomere Procyanidinen und (b) öllöslichen Tocopherolen zum Schutz der Haut, insbesondere der Kopfhaut, gegen oxidativen Stress und/oder chemische Schädigung.
10. Mundpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
11. Zum Schutz des Zahnfleisches gegen Entzündungen und/oder Parodontose geeignetes Mundpflegemittel nach Anspruch 10.
12. Zur Reduktion des Zahnfleischblutens geeignetes Mundpflegemittel nach Anspruch 10.
13. Zur Bekämpfung von Plaque und/oder Karies geeignetes Mundpflegemittel nach Anspruch 10.
14. Mundpflegemittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die wasserlöslichen Procyanidine (a) und die öllöslichen Tocopherole (b) in der wässrigen Phase des Mundpflegemittels befinden und eine Affinität zum Zahnfleisch aufweisen.
15. Verwendung eines Gemisches von (a) wasserlöslichen oligomere Procyanidinen und (b) öllöslichen Tocopherolen in Mundpflegemitteln zum Schutz weiterer Wirkstoffe des Mundpflegemittels gegen Oxidation und/oder Degradation.



### **Zusammenfassung**

Es werden kosmetische Zubereitungen, insbesondere Haarbehandlungsmittel und Mundpflegemittel, beschrieben, welche einen Gehalt an (a) wasserlöslichen oligomeren Procyanidinen und (b) öllöslichen Tocopherolen aufweisen. Derartige Haarbehandlungsmittel schützen das Haar insbesondere gegen Schädigungen beim Wärmetrocknen und gegen Umwelteinflüsse, während derartige Mundpflegemittel das Zahnfleisch gegen Parodontose schützen, das Zahnfleischbluten reduzieren sowie Plaque und Karies bekämpfen.

